

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月28日
Date of Application:

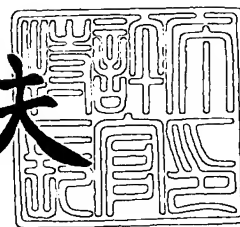
出願番号 特願2002-312744
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-312744]

出願人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2003年 8月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065383



【書類名】 特許願

【整理番号】 1024387

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01D 53/94

【発明の名称】 金属酸化物粒子の製造法及び排ガス浄化用触媒

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 久野 央志

【特許出願人】

 【識別番号】 000003207

 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092624

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100122161

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡部 崇

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100082898**【弁理士】****【氏名又は名称】** 西山 雅也**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 008268**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0211566**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物粒子の製造法及び排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セリア及びジルコニアを含む金属酸化物粒子に貴金属が担持された排ガス浄化用触媒であって、前記金属酸化物粒子が、セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有する金属酸化物粒子の製造法であって、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含み、かつ pH がジルコニアの等電点 ± 0.5 以内に調節された溶液から、ジルコニアを凝集させ、凝集したジルコニアの周囲にセリアを凝集させることを含むことを特徴とする製造法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関から排出される排ガス中の成分を浄化するための排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化用触媒の担体として好適な金属酸化物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

自動車エンジン等の内燃機関からの排気ガス中には、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 等が含まれるが、これらの物質は、 CO 及び HC を酸化すると同時に、 NO_x を還元できる排ガス浄化用触媒によって除去できる。排ガス浄化用触媒の代表的なものとしては、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 等の貴金属を γ -アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持された三元触媒などが知られている。

【0 0 0 3】

三元触媒の作用によって CO 及び HC の酸化、並びに NO_x の還元が効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比 (ストイキ) であることが必要である。燃料に対して空気が多い条件 (リーン) 又は空気に対して燃料が多い

条件（リッチ）で内燃機関が運転された場合は、三元触媒が排ガス浄化能力を十分に発揮するために最適な酸素濃度から、排ガス中の酸素濃度が外れてしまい、三元触媒はその浄化能力を充分発揮できない。

【 0 0 0 4 】

そこで、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるため、排ガス中の酸素濃度が高い場合は酸素を吸蔵でき、排ガス中の酸素濃度が低い場合は酸素を放出できる酸素吸蔵能（OSC能）を有する材料を排ガス浄化用触媒に用いることが行われている。OSC能を有する材料として代表的なものは、セリア（ CeO_2 ）である。セリアはOSC能を有するだけでなく、その上に担持された貴金属との親和性が強いために、この貴金属が粒成長（シンタリング）することを抑制できる。しかし、セリアは比表面積が小さく、かつ耐熱性に劣るため、セリア及びジルコニアを複合酸化物化して耐熱性を高める方法が開発されている（例えば、特許文献 1 ～ 5 参照）。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、セリアとジルコニアが均一に混合した複合金属酸化物は、その複合金属酸化物表面にセリア及びジルコニアの両者が存在するために、その複合金属酸化物表面に担持された貴金属はセリア及びジルコニア両者の上に無秩序に担持されるため、複合金属酸化物及び貴金属の間の親和性が低くなり、貴金属のシンタリングにより、排ガス浄化能力が低下するという問題があった。

【 0 0 0 6 】

すなわち、従来のセリウム－ジルコニウム複合金属酸化物を用いた排ガス浄化触媒は、特にそれが 1 0 0 0℃以上の高温に長時間曝されると、OSC能の低下をきたし、また、複合金属酸化物表面に担持された貴金属のシンタリングにより排ガス浄化性能が低下してしまう。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平 8 - 1 0 3 6 5 0 号公報

【特許文献 2】

特開平 8 - 1 0 9 0 2 0 号公報

【特許文献 3】

特開平 8 - 1 0 9 0 2 1 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 0 - 3 1 9 0 1 9 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 8 9 1 4 3 号公報

【0 0 0 8】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、複合金属酸化物の耐熱性を維持しつつ、貴金属との親和性を高めることにより、高温に長時間曝されても、OSC 能を有し、かつ排ガス浄化能力の低下が少ない排ガス浄化用触媒、及びその排ガス浄化用触媒に好適な金属酸化物の製造法を提供しようとするものである。

【0 0 0 9】**【課題を解決するための手段】**

本発明の排ガス浄化用触媒は、セリア及びジルコニアを含む金属酸化物粒子に貴金属が担持された排ガス浄化用触媒であって、前記金属酸化物粒子が、セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有することを特徴とするものである。

【0 0 1 0】

また、本発明の排ガス浄化用触媒に用いる、セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有する金属酸化物粒子の製造法は、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含み、かつ pH がジルコニアの等電点 ± 0.5 以内に調節された溶液から、ジルコニアを凝集させ、凝集したジルコニアの周囲にセリアを凝集させること含むことを特徴とするものである。

【0 0 1 1】**【発明の実施の形態】**

本発明の排ガス浄化用触媒は、中心部にジルコニアを多く含み、かつ表面層にセリアを多く含む金属酸化物粒子に貴金属が担持されてなる排ガス浄化用触媒が

、高温での耐久試験後においても優れた排ガス浄化能力を有することを見出し、完成したものである。

【0012】

本発明の金属酸化物粒子の製造法は、ジルコニアの等電点付近に pH が調節された、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含む溶液から、金属酸化物を凝集・沈殿させ、さらに焼成して得られた金属酸化物粒子が、中心部にジルコニアを多く含み、かつ表面層にセリアを多く含み、しかも極めて微粒子であることを見出し、完成したものである。

【0013】

本発明の排ガス浄化用触媒は、金属酸化物粒子である担体に貴金属を担持したものであり、この金属酸化物粒子として、セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有する金属酸化物粒子を用いることに特徴がある。

【0014】

セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有する金属酸化物粒子を製造する方法は、ジルコニア粉末をセリアゾルと混合し、核となるジルコニア酸化物の周りにセリアを凝集させてから焼成する方法がある。しかしながら、この方法においては、原料として用いるジルコニア粉末は、平均粒子径が数 μm 以上の大きさを有することが一般的であり、このジルコニア粉末の周囲にセリアを凝集させ、焼成して得られる金属酸化物も平均粒子径が数 μm 以上の大きさになる。また、粒子径が数 μm 以上のよう大きな粒子においては、たとえセリアとジルコニアを含んでいても、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物で知られている、高温でのセリアの OSC 能の劣化が低減される効果（耐熱性改善効果）はほとんど認められない。

【0015】

本発明の金属酸化物粒子の製造法は、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含む溶液の pH をジルコニアゾルの等電点付近に調整し、金属酸化物を凝集させることを含む。この方法によって製造した金属酸化物は極めて微粒子であって、大きな比表面積を有し、しかもジルコニアによるセリアの耐熱性改善効果が認められる

。

【0016】

本発明の金属酸化物粒子の製造法をさらに説明する。

上記ジルコニアゾル又はセリアゾルにおける「ゾル」とは、液体、特に水に分散された金属酸化物又は金属水和物のコロイドであって、溶媒を留去し、焼成することによってジルコニア又はセリアを生成する物質を意味する。具体的なジルコニアゾル又はセリアゾルとしては、ジルコニウム又はセリウムのアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを溶液中で加水分解及び縮合して得られた物質を例示することができる。ジルコニアゾル及びセリアゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することができる。

【0017】

本発明においては、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含む溶液を原料として用いるが、この溶液は、Ce及びZr以外の金属の塩及び／又はゾル、並びにその他必要な原料を含むことができる。Ce及びZr以外の金属としては、s-ブロック金属、d-ブロック金属、p-ブロック金属、及びf-ブロック金属からなる群から任意に選択することができ、具体的には、Na、K、Mg、Ca、Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ti、Sn、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Nb、Cu、V、Mo、W、Zn、Al、Si、及びTaを例示できる。Ce及びZr以外の金属として好ましいものは、希土類元素、例えばLa、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、及びGdから選ばれる1以上の金属であり、特にLa、Y、及びPrから選ばれる1以上の金属が好ましい。

【0018】

具体的には、ジルコニアゾル及びセリアゾルに、さらに、例えば硝酸ランタン、硝酸プラセオジウム等の金属塩、及び／又はイットリアゾル等のゾル化合物を添加することができ、これらの希土類元素を含む塩及び／又はゾルが添加された原料から得られる金属酸化物は、優れた耐熱性を有し、高温に曝されてもOSC能の低下が少ない。

【0019】

本発明で用いるジルコニアゾル及びセリアゾル、並びにその他の金属の塩及び

／又はゾルの混合比は、任意に定めうるが、耐熱性を維持できることから Z r と C e は同程度（例えば、Z r : C e : その他金属 = 4 5 : 4 5 : 1 0）とすることが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の金属酸化物の製造法においては、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含む溶液（以下「原料ゾル溶液」という）の p H をジルコニアの等電点付近に調節し、ゾルを凝集させる。

【 0 0 2 1 】

ジルコニアの等電点とは、J I S R 1 6 3 8 に記載されている電気泳動顕微鏡法の 1 つであるストップウォッチ法に準拠して測定される値である。このジルコニアの等電点としては、実際に原料として用いるジルコニアゾルを原料ロットごとに乾燥、焼成して得られるジルコニアの等電点を測定した値を用いる。

【 0 0 2 2 】

原料ゾル溶液の p H の調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができるが、酸としては鉍酸、例えば硝酸及び／又は塩酸が好ましい。アルカリとしては、アンモニア水、及び／または水酸化ナトリウムが好ましい。通常、市販されている金属酸化物のゾル溶液は、金属酸化物が凝集しない p H に調節されているため、市販のジルコニアゾル溶液及びセリアゾル溶液はジルコニアゾルの等電点となるべく離れていて、ゾルが沈澱を生成せず、かつ溶解しない p H を有するのが一般的であり、塩基性ジルコニアゾル溶液を用いて本発明の製造法を実施する場合、ジルコニアの等電点に p H を調節するためには、酸を添加するのが普通である。

【 0 0 2 3 】

原料ゾル溶液の p H をジルコニアの等電点に調節する場合、p H を等電点に正確に一致させることが最も好ましいが、実際の操作上はきわめて困難である。したがって、原料ゾル溶液の p H は、ジルコニアゾルの等電点 ± 0.5 以内に調節することが好ましく、等電点 ± 0.2 に調節することがさらに好ましい。p H メーターで原料ゾル溶液の p H を測定しながら、酸又はアルカリを原料ゾル溶液に添加する方法、あるいはあらかじめサンプリングした原料ゾル溶液を用いて p H

調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それをもとに計算で求めた酸又はアルカリの量を原料ゾル溶液全体に添加する方法等によって、原料ゾル溶液の pH の調節を行うことができる。

【 0 0 2 4 】

原料ゾル溶液に含まれる溶媒は、水であることが一般的であるが、必要に応じてアルコール、アセチルアセトン等の有機溶媒を含むこともできる。原料ゾル溶液からの溶媒の留去、及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができるが、例えば、原料ゾル溶液を 1 2 0 ℃ のオープンに入れ、溶媒留去及び乾燥をすることができる。

【 0 0 2 5 】

原料ゾル溶液から溶媒を留去し、乾燥されて得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子が調製される。焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば、5 0 0 ℃ 以上（例えば 5 0 0 ～ 1 1 0 0 ℃）で行うことができる。

【 0 0 2 6 】

一般的に知られている、焼成された金属酸化物を粉碎して製造された金属酸化物粒子に対して、本発明の方法によって製造された金属酸化物は、平均粒子径が極めて小さな微粒子であり、大きな比表面積を有するという特徴がある。したがって、この金属酸化物粒子表面に貴金属を担持した場合、貴金属を高分散状態で担持できる。実際に原料として用いたゾルが 5 n m 程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成された金属酸化物粒子の平均粒子径は 5 0 n m 以下であるのに対し、金属酸化物の固まりを粉碎して製造された金属酸化物粒子は 1 μ m 以上の平均粒子径を有する。

【 0 0 2 7 】

本発明の方法によって製造された金属酸化物粒子は、その中心部はセリアよりジルコニアを多く含み、表面層はジルコニアよりセリアを多く含む。実際には、以下の実施例で製造した金属酸化物粒子の等電点を測定したところ、セリアの等電点とほぼ同じ値を示すことから、金属酸化物粒子の表面層のほぼ全体をセリアが覆っていると考えられる。また、上記金属酸化物粒子中の C e 及び Z r の分布を透過型電子顕微鏡（T E M）及びエネルギー分散型 X 線解析装置（E D X）に

よって測定したところ、粒子表面に存在する金属元素はC e がほとんどであり、粒子中心部に存在する金属元素はZ r がほとんどであることがわかった。

【0 0 2 8】

本発明の方法によって、中心部にジルコニアが多く、かつ表面層にセリアが多い金属酸化物粒子が得られる理由は以下のように考えられる。

【0 0 2 9】

ジルコニアの等電点においては、ジルコニアの粒子表面のゼータ電位がゼロになり、粒子の表面が電荷を有しない電氣的に中性の状態になることから、粒子間の電氣的な反発もなくなり凝集しやすくなる。セリアの等電点はジルコニアの等電点よりも高いため、ジルコニアの等電点においては、セリアはプラスのゼータ電位を有し、プラスの電荷を帯びる。したがって、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含む溶液のp Hをジルコニアの等電点に調節すると、ジルコニアゾルは電氣的に中性であるため凝集しやすく、セリアゾルはプラスの電荷を帯びるため凝集しにくい状態が生じる。この状態で金属酸化物の溶液を濃縮するなどにより金属酸化物を凝集させると、まずジルコニアが凝集し、次にセリアがその凝集したジルコニアを核として、ジルコニアの周りに凝集すると考えられる。このため本発明の製造法によって製造された金属酸化物粒子は、中心部にジルコニアが多く、かつ表面層にセリアが多くなる。

【0 0 3 0】

本発明の上記金属酸化物粒子に貴金属を担持して排ガス浄化用触媒を調製する。金属酸化物粒子への貴金属の担持は、公知の方法を任意に使用して行うことができるが、例えば、貴金属の塩及び／又は錯塩の水溶液を吸水担持し、さらに乾燥及び焼成する方法が挙げられる。金属酸化物粒子には、P t、P d、R h、I r、及びA uからなる群から選ばれる1以上の貴金属を担持することが好ましく、排ガス浄化能力が高いことから、P t、P d、及びR hから選ばれる1以上の貴金属を担持することがさらに好ましく、P tを担持することが特に好ましい。金属酸化物粒子への貴金属の担持量は、金属酸化物粒子に対して0. 0 1～5 質量%であることが好ましく、0. 1～2 質量%であることがさらに好ましい。貴金属の担持量が0. 0 1 質量%未満であると、得られる排ガス浄化用触媒の排ガ

ス浄化能力が充分でなく、5 質量%を超えると排ガス浄化能力が飽和するにもかかわらず、コストが高くなることによる。

【0 0 3 1】

本発明の製造法により製造された金属酸化物粒子は極めて微粒子であり、かつ大きな比表面積を有するため、この金属酸化物粒子に担持された貴金属も分散度が高く、担持された貴金属の粒径を小さくできるという特徴を有する。

【0 0 3 2】

本発明の排ガス浄化用触媒は、セリア及びジルコニアが均一に分布している金属酸化物粒子に貴金属を担持して得られる排ガス浄化用触媒と比較し、高温耐熱耐久試験後においても優れた排ガス浄化能力を有し、耐熱性に優れるという特徴を有する。

【0 0 3 3】

本発明の排ガス浄化用触媒は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化するために触媒としてきわめて有用である。また、本発明の金属酸化物粒子の製造法は、排ガス浄化用触媒に用いるための金属酸化物粒子を製造する方法としてきわめて有用である。

【0 0 3 4】

本発明の排ガス浄化用触媒は、さらにモノリス担体、例えばセラミックス製ハニカムにコートして用いることもできる。

以下、本発明を実施例に基づき、さらに説明する。

【0 0 3 5】

【実施例】

以下の実施例で用いたジルコニアゾルの水分を留去し、乾燥して調製した ZrO_2 の等電点を、J I S R 1 6 3 8 に記載の方法である、電気泳動顕微鏡法の1つであるストップウォッチ法に準拠して測定したところ、 ZrO_2 の等電点は4. 0であった。これに基づき、以下の実験においては、 ZrO_2 の等電点として4. 0の値を用いた。

【0 0 3 6】

また、以下の実験において、金属酸化物ゾル溶液のp Hの測定は、p Hメータ

ーを使用し、pHメーター電極を金属酸化物ゾル溶液中に直接浸漬して行った。

【0037】

〔実施例1〕（触媒1の調製）

CeO_2 を15質量%含むセリアゾル（多木化学製ニードラルU-15）（116 g）に、 ZrO_2 を10.2質量%含むジルコニアゾル（多木化学製エコライト）（111.76 g）及び Y_2O_3 を15質量%含むイットリアゾル（多木化学製 Y_2O_3 ゾル）（6 g）を添加、混合した。得られた混合ゾル溶液のpHは、5.8であった。

【0038】

上記混合ゾル溶液に硝酸水溶液を添加し、混合ゾル溶液のpHを、 ZrO_2 の等電点であるpH4に調節した。pHを調節した溶液から水を留去し、得られた固形物を120℃で24時間乾燥し、さらに700℃で5時間焼成して複合金属酸化物を得た。得られた複合金属酸化物の比表面積は、 $66.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この複合金属酸化物（30 g）を水（300 g）に分散して得られた液に、Ptを4.4質量%含有するジニトロジアンミン白金溶液（6.82 g）を添加してから2時間攪拌し、得られた混合物から水を留去して固形物を得た。得られた固形物を120℃で乾燥し、さらに500℃で2時間焼成して、触媒1を得た。触媒1は、 $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3=58:38:4$ （質量比）の組成を有し、かつ表層が CeO_2 、内部が ZrYO_x である複合金属酸化物に、Ptが担持されているものであり、Ptの担持量は複合金属酸化物に対して1質量%である。

【0039】

〔実施例2〕（触媒2の調製）

実施例1と同様にして触媒2を調製した。但し、実施例1で用いた、セリアゾル（116 g）、ジルコニアゾル（111.76 g）及びイットリアゾル（6 g）に代えて、セリアゾル（193.33 g）、ジルコニアゾル（156.85 g）、並びに、硝酸ランタン（3.99 g）及び硝酸プラセオジム（8.94 g）を溶解した水溶液（30 cc）を用いた。得られた触媒2は、 $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2:\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}_6\text{O}_{11}=58:32:3:7$ （質量比）の組成を有し、

かつ表層が CeO_2 である複合金属酸化物に Pt が担持されているものであり、Pt の担持量は複合金属酸化物に対して 1 質量% である。Pt を担持する前の複合金属酸化物の比表面積は、 $69.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0040】

[比較例 1] (触媒 3 の調製)

実施例 1 で用いたセリアゾル (200 g) を 120°C で乾燥させた。得られた固形物を 700°C で 5 時間焼成し、 CeO_2 を得た。この CeO_2 の比表面積は、 $23.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この CeO_2 (30 g) に水 (300 cc)、及び、Pt を 4.4 質量% 含有するジニトロジアンミン白金溶液 (6.82 g) を添加し、2 時間攪拌して混合液を得た。この混合液を 120°C で乾燥して得られた固形物を、さらに 500°C で 2 時間焼成し、触媒 3 を得た。

【0041】

[比較例 2] (触媒 4 の調製)

硝酸セリウム (73.165 g)、オキシ硝酸ジルコニウム (41.16 g)、及び硝酸イットリウム (6.48 g) を水 (500 g) に添加し、攪拌して均一な溶液にした。pH メーターで測定しながらアンモニア水を添加し、この溶液の pH を 9 にし、沈殿を生成させ、沈殿を含む溶液を得た。この溶液を 120°C で乾燥させて得られた固形物を、 500°C で 2 時間焼成して複合金属酸化物を得た。この複合金属酸化物 (50 g) を水 (300 g) に分散した溶液に、Pt を 4.4 質量% 含有するジニトロジアンミン白金溶液 (11.36 g) を添加し、2 時間攪拌して混合液を得た。この混合液を 120°C で乾燥し、さらに 500°C で 2 時間焼成し、触媒 4 を得た。触媒 4 は、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 58 : 38 : 4$ (質量比) の組成を有し、かつこの複合金属酸化物に対して 1 質量% の Pt が担持されているものである。

【0042】

[比較例 3] (触媒 5 の調製)

硝酸セリウム (73.17 g)、オキシ硝酸ジルコニウム (34.66 g)、硝酸ランタン (3.99 g)、及び硝酸プラセオジム (8.94 g) を水 (500 g) に添加し、攪拌して均一な溶液にした。pH メーターで測定しながらアン

モニア水を添加して、この溶液のpHを9にし、沈殿を生成させ、沈殿を含む溶液を得た。この溶液を120℃で乾燥して得られた固形物を、700℃で5時間焼成して複合金属酸化物を得た。この複合金属酸化物(30g)に水(300cc)、及び、Ptを4.4質量%含有するジニトロジアンミン白金溶液(6.82g)を添加し、2時間攪拌して混合液を得た。この混合液を120℃で乾燥して得られた固形物を、さらに500℃で2時間焼成し、触媒5を得た。触媒5は、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}_6\text{O}_{11} = 58 : 32 : 3 : 7$ (質量比)の組成を有し、かつこの複合金属酸化物に対して1質量%のPtが担持されているものである。

【0043】

[触媒評価]

上記各実施例及び比較例で調製した複合金属酸化物粒子の平均粒子径は、任意にランダムに選択した100個の粒子をTEM観察して、平均値を求めることにより得た。

実施例及び比較例で調製した触媒1～5を、それぞれ1mm角のペレット状に成形したものを用いて、排ガス浄化性能評価を行った。また、触媒1～5について、比表面積、担持されているPtの粒径を測定した。触媒の比表面積は、BET1点法を使用して測定した。また、担持されているPtの粒径は、COパルス法を使用して測定した。ただし、COパルス法において、 CeO_2 系酸化物はそれ自身がCOを吸着するため、測定された触媒1～5が吸着したCO量から、Ptを担持する前の CeO_2 系酸化物が吸着したCO量を差し引いた値を用いて、Ptの粒径を計算した。

【0044】

触媒の排ガス浄化性能を評価するためのモデル排ガスとして、リッチガス及びリーンガスを用いた。リッチガス及びリーンガスの組成を表1に示した。

【0045】

【表 1】

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC) *2	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチ ガス	バランス *1	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーン ガス	バランス *1	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

*1 N₂ で全体を 100%にする。

*2 炭素の量のみの濃度である。

【0046】

(試験方法)

初めに、触媒を 800℃ のモデル排ガスと接触させる耐久試験を 5 時間行ったが、モデル排ガスは、リッチガスとリーンガスを 1 分ごとに切り替えた。

【0047】

上記耐久試験後、リッチガスとリーンガスを 1 Hz のサイクルで切り替えながら、ガスを昇温し、触媒を通過したモデル排ガス中に含まれる C₃H₆ が、初期量の 50% に減少する温度を測定し、その温度を HC-T50 (℃) とした。HC-T50 (℃) が低いほど、触媒の排ガス浄化能力は高い。触媒 1～5 ついて試験した結果を表 2 に示した。

【0048】

【表 2】

表 2 800℃耐久試験後の触媒活性評価の結果

評価触媒 (実施例 No.)	触媒を構成する酸化物 に含まれる金属*1	前記金属の酸化物 としての質量比	比表 面積 (m^2/g)	複合金属 酸化物の 平均粒子径 (nm)	Pt 粒径 (nm)	HC-T50 ($^{\circ}\text{C}$)
触媒 1 (実施例 1)	Ce/Zr/Y	58/38/4	52	32	3.8	224
触媒 2 (実施例 2)	Ce/Zr/La/Pr	58/32/3/7	59	26	3.2	222
触媒 3 (比較例 1)	Ce	100	8	1260	6.2	325
触媒 4 (比較例 2)	Ce/Zr/Y	58/38/4	36	325	9.3	298
触媒 5 (比較例 3)	Ce/Zr/La/Pr	58/32/3/7	28	490	9.9	293

*1 金属酸化物として含まれる金属のみであり、担持した Pt を除く。

【0049】

表 2 に示した結果より、実施例 1 で調製した触媒 1 は、比較例 2 で調製した触媒 4 と同じ金属酸化物組成を有しているにもかかわらず、Pt 粒径が小さく、かつ HC-T50 が低く、排ガス浄化触媒として優れている。また、実施例 2 で調製した触媒 2 は、比較例 3 で調製した触媒 5 と同じ金属酸化物組成を有しているにもかかわらず、Pt 粒径が小さく、かつ HC-T50 が低く、排ガス浄化触媒として優れている。比較例 1 で調製した触媒 3 は、Pt 粒径は触媒 1～5 の中で中程度の大きさであり、Pt と CeO_2 の親和性が強いことがわかるが、触媒の比表面積が小さいこと、及び CeO_2 の耐熱性が低いことから、HC-T50 は最も大きな値を示し、排ガス浄化触媒としては好ましくない。

【0050】

【発明の効果】

本発明の金属酸化物粒子の製造法によれば、セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有する金属酸化物粒子が容易に製造でき、しかも得られる金属酸化物粒子は、平均粒子径が約 50 nm 以下であって、きわめて微粒子であり、大きな比表面積を有する。さらに

、この金属酸化物粒子に貴金属を担持して得られる、本発明の排ガス浄化用触媒は、耐熱性に優れ、高温での耐久劣化試験後でも優れた排ガス浄化能力を有する。本発明の排ガス浄化用触媒は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化する触媒として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素吸蔵放出能を有し、かつ高温に長時間曝されても排ガス浄化能力の低下が少ない排ガス浄化用触媒、及びその排ガス浄化用触媒に好適な金属酸化物の製造法を提供する。

【解決手段】 セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有する金属酸化物粒子に貴金属を担持して排ガス浄化用触媒とする。

セリアよりジルコニアを多く含有する中心部、及びジルコニアよりセリアを多く含有する表面層を有する金属酸化物粒子は、ジルコニアゾル及びセリアゾルを含む溶液の pH をジルコニアの等電点に調節し、ジルコニアを凝集させ、凝集したジルコニアの周囲にセリアを凝集させ、さらに焼成して製造する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 2 7 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社